

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-188269
 (43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl. B01J 35/02
 B01J 21/06
 B01J 23/02
 B01J 32/00
 C02F 1/30

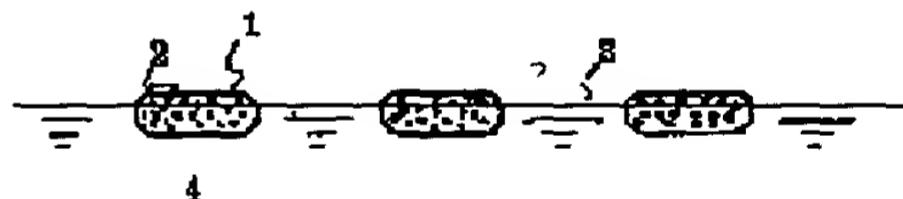
(21)Application number : 09-360975 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
 (22)Date of filing : 26.12.1997 (72)Inventor : OKAMOTO MASARU
 ISHIMORI YOSHIO
 TOYOHARA NAOMI

(54) PHOTOCATALYTIC BODY FOR DECOMPOSING ORGANIC MATERIAL, PROLIFERATION PREVENTING METHOD OF HARMFUL ORGANISM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the proliferation of a small organism such as plankton at a low cost by supporting a photocatalytic body for decomposing organic material on a granular porous carrier and forming so as to enable to float on water surface to decompose organic material while floating on the water surface of lake and marsh, a reservoir sea or the like.

SOLUTION: In the case of preventing the proliferation of the small organism to be harmful such as a plankton by using the oxidation decomposition action, which the photocatalyst 1 exhibits, and decomposing the organic material near the water surface 3, the photocatalytic body 4 formed by supporting the photocatalyst 1 on the photocatalyst carrier 2 is floated on the waster surface 3. Then the contact surface area with water is sufficiently secured and the organic material on the vast surface of the lake and marsh is decomposed. As the photocatalyst 1 to be used, any one exhibiting oxidation reduction action by light irradiation is used and for example, titanium oxide, tungsten oxide, zinc oxide are mentioned. The photocatalyst carrier 2 is constituted of a glass molded body, resin, fiber, paper or the like in addition to one formed by making titanium oxide and the like granular and porous.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-188269

(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

| (51)Int.CI. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|------------|----------------------------|--------|
| B01J 35/02 | | B01J 35/02 | J | |
| 21/06 | | 21/06 | M | |
| 23/02 | | 23/02 | M | |
| 32/00 | | 32/00 | | |
| C02F 1/30 | | C02F 1/30 | | |
| | | | 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全6頁) | |

(21)出願番号 特願平9-360975

(22)出願日 平成9年(1997)12月26日

(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 岡本 優
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
東芝本社事務所内

(72)発明者 石森 義雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 豊原 尚実
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

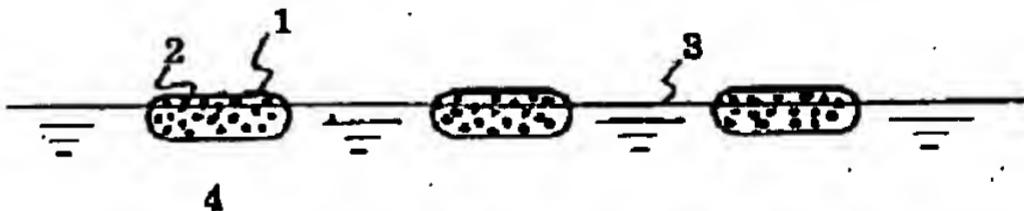
(74)代理人 弁理士 須山 佐一

(54)【発明の名称】有機物分解用光触媒体及び光触媒体を用いた有害生物の増殖防止方法

(57)【要約】

【課題】 湖沼や貯水池あるいは海洋の有機物を分解するための質光触媒体、及び光触媒体を用いた有害生物の発生及び増殖の防止を効果的かつ低コストで実施するための有害生物の増殖方法を提供する。

【解決手段】 粒状で多孔質の担体に光触媒を担持させてなる水面に浮遊可能な光触媒体を、水面に散布し浮遊させ、光照射により有機物を酸化分解する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状で多孔質の担体に光触媒を担持させてなる、水面に浮遊可能な有機物分解用光触媒体。

【請求項2】 酸化シリコンと酸化アルミニウムを主成分として含有する多孔質体に、酸化チタンを含有する光触媒を担持させてなることを特徴とする請求項1記載の有機物分解用光触媒体。

【請求項3】 粒状で多孔質の担体に光触媒を担持させてなる、水面に浮遊可能な光触媒体を水面に散布して浮遊させることを特徴とする有害生物の増殖防止方法。

【請求項4】 前記粒状で多孔質の担体は、石炭灰を含有する粒状多孔質担体であることを特徴とする請求項3記載の有害生物の増殖防止方法。

【請求項5】 前記石炭灰を含有する粒状多孔質担体の少なくとも表面にカルシウムの磷酸化合物を有することを特徴とする請求項3記載の有害生物の増殖防止方法。

【請求項6】 前記粒状で多孔質の担体は、天然素材であることを特徴とする請求項3記載の有害生物の増殖防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機物分解用光触媒体及び有害生物の増殖防止方法に係り、さらに詳しくは湖沼や貯水池あるいは海などの水面に浮遊可能な有機物分解用光触媒体、および湖沼や貯水池あるいは海などの水面に浮遊可能な光触媒体を用いた有機物分解による水中の有害生物の増殖防止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年において、湖沼や貯水池あるいは海洋の有機物汚染が大きな問題となっている。特に水が富栄養化することにより、プランクトンが大量発生して水産資源に多大の被害をもたらすなど、有害生物による被害が大きな問題となり、その対策が急がれている。

【0003】 たとえば湖沼では有害生物であるアオコ（青粉、水の華とも称されるプランクトン）が多量に発生して、魚類のエラに詰まり魚類の呼吸を妨げたり、さらにはその死骸が水中の酸素を多量に消費して、水中の酸素を欠乏させて魚介類を死滅させるなど、水産資源に多大の被害をもたらしている。さらにアオコの多量発生は湖水の汚濁や悪臭など、多くの環境汚染問題をも引き起こしている。

【0004】 また海洋においても水の富栄養化によるプランクトンの増殖が多くの問題を生じている。海洋のプランクトンの過度の増殖は、水産資源に多大な被害をもたらしている。特にクラゲなどが大量発生して、発電所の吸水口に押し寄せることから、電力会社はその対策に苦慮している。

【0005】 他方、酸化チタンなどの光触媒は、太陽光などの光の照射を受けると、光触媒作用によって強い酸化作用を生じることが知られている。この強い酸化作用

によって、有機物は炭酸ガスと水などに酸化分解されるので、光触媒作用は有害有機物の分解や殺菌などに応用されている。

【0006】 即ち、水処理の分野では酸化チタンを水に懸濁させ、これに光を当てて有機物分解することが行われている。またガラスピーブ上に部分的に酸化チタン薄膜をつけたものを海面に浮かべて、浮遊する原油の分解に用いることも試みられている。さらに、この光触媒の発生する強い酸化作用を、有害となるプランクトンの増殖防止に応用する試みも公表されている。これは図7に示すように、筏状の浮遊体12に光触媒1を固定し、これを水面3に浮かべる方法である。

【0007】 ところが、酸化チタンを直接水に懸濁させる方法では、沈降したり、水棲生物に吸収されてしまうなどのために、懸濁状態を長期に保つことが困難であること、しかも光の届く水面近くに限って浮遊させることができない、などの問題があった。またガラスピーブ上に部分的に酸化チタン薄膜をつけたものは、水との接触面積が小さい、コスト高である、といった問題点があつた。

【0008】 さらに筏状の浮遊体に光触媒を固定して水面に浮かせたものは、広大な湖沼面を覆うのに大変なコストがかかるという問題があった。即ち、図7のように筏状浮遊体12を用いるには、紫外光をよく透過する材料を必要とするので、材料選択の範囲が限られ高コストになってしまふこと、水面に浮かばせたり回収したりするのに労力を要するなどであった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は光触媒が示す、有機物に対する強い酸化分解作用を用いて、有機物を分解し、さらに有害となるプランクトンなどの小生物の増殖防止を行う場合に、上記従来技術における問題点を解決して、光触媒を光の照射する水面近くに安定して浮遊させるとともに、水との接触面積を十分に確保し、しかも広大な湖沼面において、光触媒体を浮遊させることによって有機物を分解し、有害となるプランクトンなどの小生物の増殖防止を低コストで行うことを可能にする、有機物分解用の光触媒体、およびこの光触媒体を用いた有害生物の増殖防止方法を提供することを課題とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1に係る有機物分解用光触媒体は、粒状で多孔質の担体に光触媒を担持させてなり、水面に浮遊可能であることを特徴とするものである。また本発明の請求項3に係る水面有害生物の増殖防止方法は、粒状で多孔質の担体に光触媒を担持させてなる水面に浮遊可能な光触媒体を水面に散布して浮遊させることを特徴とするものである。

【0011】 図1は本発明の光触媒体を模式的に示した図であつて、光触媒1を光触媒担体2に担持されてなる

光触媒体 4 を水面 3 に浮遊させている。本発明によれば、光触媒が示す強い酸化分解作用を用い、水面近傍の有機物を分解し、有害となるプランクトンなどの小生物の増殖防止を行う場合の、上記従来技術における問題点を解決して、光触媒を光の照射する水面近くに安定して浮遊させるとともに、水との接触面積を十分に確保し、しかも広大な湖沼面において有機物を分解し、有害となるプランクトンなどの小生物の増殖防止を低成本で行うことができる。本発明における光触媒としては、光照射によって酸化還元作用を示す物質であればいずれも使用でき、例えば酸化チタン、酸化タンクスチル、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムなどの各種の光触媒物質を用いることが可能である。

【 0012 】これらの中で、酸化チタンは光触媒活性の点で特に優れ、太陽光に対し触媒活性を有するという利点があり、しかも化学的に安定であること、資源が豊富で低成本であり、しかも無公害であることなどの特徴があるため、本発明の光触媒として特に望ましいものである。

【 0013 】酸化チタンにはアナターゼ型の結晶構造を有するものとルチル型の結晶構造を有するものとが存在し、高い光触媒活性は、酸化アナターゼ型に認められる。従って高い光触媒活性を得るには、少なくともアナターゼ型の結晶構造の酸化チタンを含有するものを使用することが望ましい。

【 0014 】本発明の粒状で多孔質の光触媒担体は、水面に散布しても環境汚染を起こさない材料であることが望ましい。そのような観点から、本発明の粒状で多孔質の光触媒担体としては、酸化チタンなどの光触媒そのものを粒状で多孔質にしたもののはかに、以下に詳述する石炭灰成型体のほか、ガラス成型体、樹脂、繊維、紙などによって構成される、環境汚染のない成型体が好適に使用できる。

【 0015 】これらの中で石炭灰を含有する多孔質体は、以下の理由により特に望ましい。即ち、石炭灰はシリカとアルミナを主成分として、さらに酸化カルシウムを含み、その組成は天然の鉱物であるバーライトなどに近く、化学的には安定であって、光触媒によって酸化されて劣化するようなことがない。

【 0016 】本発明に用いる石炭灰を含有する粒状多孔質担体として、少なくとも表面にカルシウムの磷酸化合物を有するものが望ましく使用できる。石炭灰はその成分として酸化カルシウムを有するので磷酸で処理することによってカルシウムの磷酸化合物であるヒドロキシアバタイトなどのカルシウムの磷酸化合物を生成する。このような化合物は生体に対して親和性があるため、このような担体を用いることにより、光触媒担体による有害生物の増殖防止を効果的に行うことができる。石炭灰は一般廃棄物の焼却灰とは異なって、重金属などの有害な成分が少ないので、環境汚染の心配がない。また同じ産

炭地、同じ燃焼炉の石炭灰は品質が安定しているため、成型や光触媒の担持が再現性よく安定して行えるという特徴がある。

【 0017 】石炭灰を主成分とし、水に浮遊可能な多孔質体は、例えば金型を用いたプレス成形や押し出し成形を用いて容易に製造することができる。石炭灰多孔質成型体は、すでに火力発電所の排ガスの脱硫装置に適用され、経済性に優れることが実証されている。なお、石炭灰は年間数百万トン排出され、そのうち約半分はセメント原料などとして有効利用されているが、残りは埋立廃棄されており、その有効利用が望まれていいものである。

【 0018 】本発明の粒状で多孔質光触媒は、光触媒体を担持させて水中に投入した場合に、水面に浮遊可能なもののが用いられる。浮遊が可能であるためには、湖水または海水に比べて実効的な比重が小さいことが必要である。このためには、担体を構成する材質の真比重を海水または湖水に比べて小さくするか、あるいは構成材質の真比重は大きいものの、内部に閉じた空孔を持たせることによって、海水または湖水に比べて実効的な比重を小さくして光触媒体の浮遊を可能にする。

【 0019 】本発明の光触媒体として、図 2 に示すように、粒状担体に成形されたものに光触媒を担持させたものを用いることができる。このような光触媒体は、光触媒が担体の表面または表面近くに担持されるので、光触媒を有効に作用させることができる。

【 0020 】粒状担体を成形した後に光触媒を担持させる方法としては、例えば酸化チタンの原料塩の溶液に担体を含浸し、アルカリを加えて液の pH を高めることにより担体表面に酸化チタン成分を付着させ、これを熱処理する方法を挙げることができる。また加熱した電気炉中に担体を配置し、これに例えばチタンテトライソプロポキシドの有機溶剤溶液を霧化したものを空気で電気炉中に気相輸送し、担体表面で熱分解して膜状に形成してもよい。

【 0021 】また、本発明の光触媒を担持した粒状担体は、図 3 に示すように、粒状担体の成形前に担体原料に光触媒を混合することによって光触媒を担持させることもできる。このようにして光触媒を担持させてなるものは、光触媒は担体に強固に担持されているため、脱落のおそれがない。

【 0022 】なお、このようにして得られる光触媒体は、磷酸で処理してその pH を調整することができる。

【 0023 】さらに、本発明において、光触媒体を水面に散布した場合に、できれば水面の景観を損なわないことが望ましい。このような観点から本発明においては、上記成型体のほかに、天然に存在する軽石などの鉱物や、木材などの植物からなる天然素材を、粒状で多孔質の光触媒担体として光触媒を担持させて、好適に使用することができる。

【 0024 】本発明における光触媒体は、水中に投入し

水面に浮遊させるのに適した大きさのものである。光触媒を担持した粒状担体を水面に浮遊させ、太陽光などの光の照射による光触媒作用によって水面および水面近傍の有機物を分解する際には、その大きさを比較的小さくした方が、光の照射を受ける比率及び水と接触する比率が多くなって有利である。しかし回収することを考慮すれば、光触媒体の大きさは回収に適した大きさにとどめる必要がある。こうした観点から光触媒体の大きさは適宜選択することができる。

【0025】本発明における光触媒体を水面に散布し浮遊させる方法について、何ら限定はない。光触媒体を回収する方法についても、何ら限定はなく、例えば捕集網を用いたり、水面付近の担体を含む水を吸入濾過するなどの方法で、ごく容易に行うことができる。

【0026】本発明における光触媒体を浮遊させる領域を限定するには、例えばオイルフェンスのような簡単な囲いを設けてこれを行うことができる。また光触媒体を例えばビーズ状などにしてロープに結んだものを水に浮遊させ、ロープを固定することによって移動を防ぐこともできる。

【0027】本発明において、光触媒体の水面からの浸漬の程度としては、水とよく接触するよう浸漬しており、しかも光がよく照射される程度に浮遊していることが望ましい。その浸漬深さはの調整は、粒状担体の実効的な比重を選択することによって行うことができる。

【0028】本発明の光触媒体は、湖沼、貯水池や海洋などの水面に散布し、浮遊させて用いることができ、とくに水が富栄養化の傾向にある区域に用いれば効果的である。例えば湖沼、海洋などにおいて、富栄養水の流入する河口付近、あるいは発電所の取水口付近に領域を限定して重点的に散布浮遊させて用いることができる。そしてこのように限定した領域において、増殖防止の対象となる有害生物に応じて浮遊させる光触媒体の量を適宜選択することができる。

【0029】

【作用】水面に浮遊する光触媒体に太陽光が照射すると、半導体である光触媒内部に電子と正孔の対が生成し、この正孔によって非常に強い酸化作用が生じる。光触媒体は水面に浮遊しているので、この酸化作用によって水面の近くに存在する微生物などの有機化合物を水と炭酸ガスなどに酸化分解する。この有機物分解によって有害生物の増殖を防止することができる。

【0030】本発明においては、光触媒が直接水面に浮遊しているので、光を遮られることがない。また多孔質であって水に接觸しているので、光触媒による酸化作用は水を介して行われ、水面及び水面近くの水中における有機物が酸化分解される。これによって有害生物の増殖が防止される。光触媒担体はいずれも化学的に安定なものが用いられるので、担体が酸化されてしまうことがない。

【0031】

【発明の実施の形態】以下に実施例に基づき、発明の実施の形態を説明する。

【0032】(実施例1) 図4に示す大きさ2m×2m×1mの水槽に富栄養化した湖水7を満たした。この湖水にはプランクトン11の存在が認められた。水槽に水面から約0.7mの深さまでを覆うオイルフェンス9を用い、水槽を2分した。この水槽は日照がある限り、日の出から日没まで太陽光が遮られることなく照射するよう設計され、水温は25℃に制御されている。この2分された水槽の一方に、図1に示すように、表面に酸化チタンを担持した光触媒体4を浮遊させた。

【0033】ここで用いた光触媒体は、図2に示す工程により、まず石炭灰を粉碎混合して粒状に加圧成形し、熱処理して水に浮遊する粒状で多孔質担体を作り、これを塩化チタンの溶液に含浸してから、アルカリを加え液のpHを高めることによって、担体表面に酸化チタン成分を付着させてなるものを、さらに熱処理して表面に酸化チタンを担持させてなるものである。

【0034】図5にこの実施例における水槽内の湖水面におけるプランクトンの増殖曲線を示す。図でAは光触媒体を浮遊させた側の水面の増殖曲線、Pは光触媒体を浮遊させなかった水面の増殖曲線である。この図に示されたように、光触媒体を浮遊させた側の水面では、プランクトンの増殖が防止されることが確認された。

【0035】(実施例2) 光触媒を担持する粒状で多孔質の担体として、軽石を用い、これに酸化チタンを担持させてなるものを用いた以外は、実施例1と全く同様にし、プランクトンの増殖を調べた。図5のBにその結果を示す。この光触媒体を浮遊させた場合においても同様にプランクトンの増殖が防止されることが確認できた。

【0036】(実施例3) 水槽に満たす水として富栄養化した海水を用いた以外は、実施例1と全く同様にしてプランクトンの増殖を調べた。この海水には微小生物の存在が認められた。図6に水槽内の海水面におけるプランクトンの増殖曲線を示す。図でDは光触媒体を浮遊させた側の海水面の増殖曲線、Qは光触媒体を浮遊させなかった海水面の増殖曲線である。この図に示されたように、海水においても光触媒体を浮遊させた側の水面では、プランクトンの増殖が防止されることが確認された。

【0037】

【発明の効果】本発明において、粒状で多孔質な担体に光触媒を担持させ、水面に浮遊可能にすることにより、これを直接水面に浮遊させ、しかも水によく接觸しながら有効に光照射を受けることができる。このため、粒状多孔質光触媒体の強い酸化力は水を介して作用し、効果的に有機物の分解を行うことができる。また光触媒体は必要な箇所に必要な数量を浮遊させることができ、その回収も容易である。

【0038】また本発明において、シリコンとアルミニウムとの酸化物を主成分として含有する粒状で多孔質の担体、とくに石炭灰を含有する粒状で多孔質の担体を用いることにより、環境を汚染せず、廃棄物である石炭灰の有効活用が可能となり、経済性の面のみならず、環境対策の面からも望ましい効果が得られる。

【0039】さらに本発明において、粒状の担体として天然素材を用いていることにより、環境汚染を防ぎ、しかも水面の景観を損なわずに有害生物の増殖防止を行うことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光触媒体を水面に浮遊させた状態を模式的に示した図。

【図2】光触媒を担持した粒状の担体の製造方法を示した図。

【図3】光触媒を担持した粒状の担体の製造方法を示した図。

【図4】本発明の実施例の水槽の構成を示す図

【図5】湖水中の植物性プランクトンの増殖曲線を示した図。

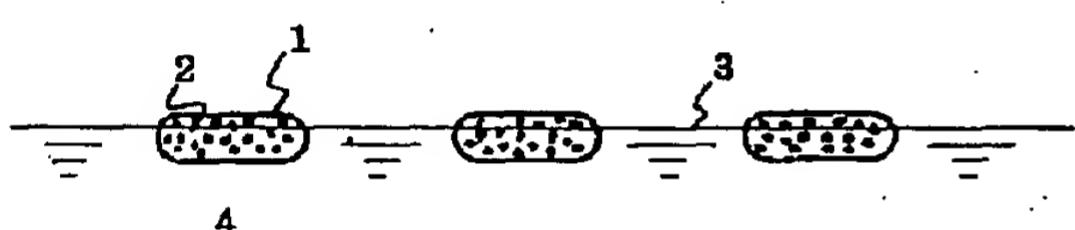
【図6】海水中のプランクトンの増殖曲線を示した図。

【図7】従来技術である、筏状の浮遊体に光触媒を固定し水面に浮遊させた図。

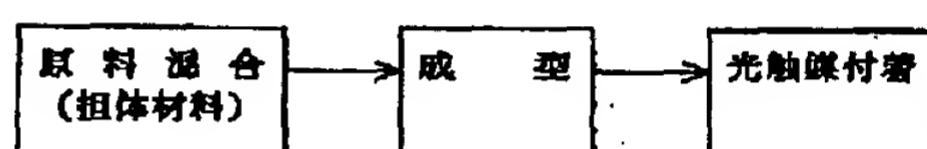
【符号の説明】

- | | | | |
|----|-------------|---------------|-------------|
| 10 | 1 ……光触媒 | 2 ……多孔質光触媒担体, | 3 ……水面 |
| | 4 ……光触媒体, | 6 ……水槽, | 7 ……水, |
| | 8 ……砂礫, | 9 ……オイルフェンス, | 10 ……アンカワイヤ |
| | 11 ……プランクトン | 12 ……筏状浮遊体 | |

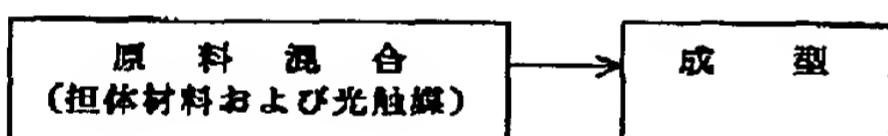
【図1】



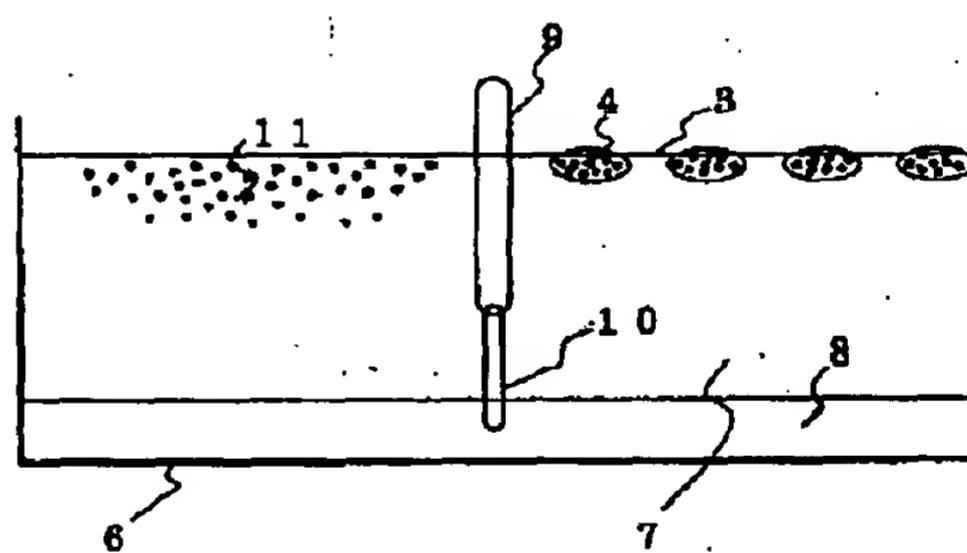
【図2】



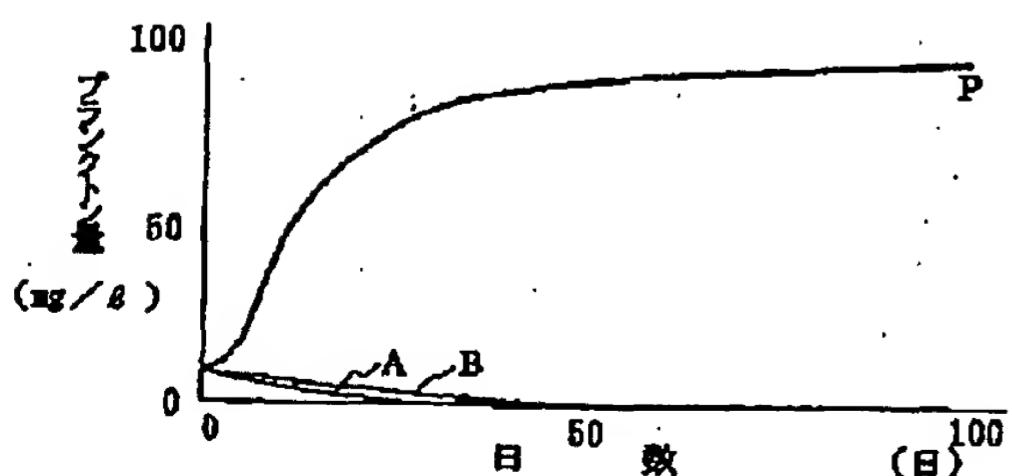
【図3】



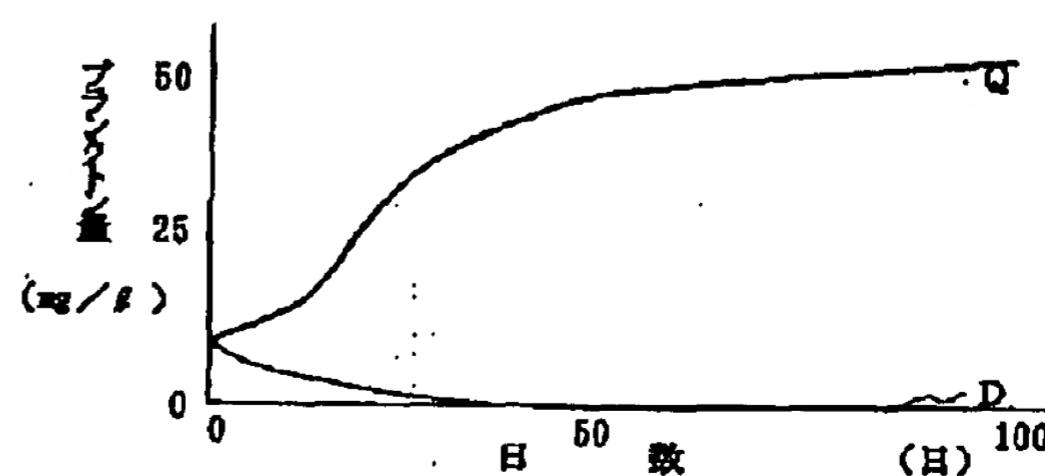
【図4】



【図5】



【図6】



【図 7】

